

(3) 余剰汚泥を発生させない新活性汚泥法の実規模運転による実証

A Full-scale Verification of an Excess-sludgeless Operation using Ozone and Activated Sludge Treatment

安井 英斉* 佐久間 聖一* 柴田 雅秀*

Hidenari YASUI, Seiichi, SAKUMA, Masahide SHIBATA

ABSTRACT; A new activated sludge process which produces no excess sludge has been developed and operated successfully in a full-scale plant. The process is composed of ozonation stage and biological treatment stage. Ozone treatment enhances biological degradation of activated sludge, which is decomposed in a subsequent biological treatment. Sludge is mineralized by the recirculation between the stages. The process has been eliminating excess sludge completely for more than one and half years. The MLVSS concentration was kept about 4,000mg/L consistently without withdrawing excess sludge. The accumulation of inert materials in the activated sludge was not observed for both inactive organics and inorganic substances, such as Fe, Al and SiO₂. The inorganic substances contained in the influent water was thought to be solubilized through the treatment. The ratio of MLVSS to MLSS decreased slightly at initial phase of operation, and was kept constant afterward. The acceleration test was carried out to clarify whether inactive organics were built up in a long term operation. It was verified that the inactive organics will not be accumulated in the activated sludge for more than 7 years.

KEY WORDS; Activated sludge process, Digestion, Ozone treatment, Sludge treatment

1. はじめに

筆者らはオゾン処理と生物処理を組み合わせた”余剰汚泥の発生しない活性汚泥法”を提案し、合成排水を用いてその実現可能性を示した¹⁻³⁾。この処理方法のフローを図-1に示す。本フローは活性汚泥の一定量を返送汚泥ラインあるいは曝気槽から抜き出し、オゾンと反応させた後、曝気槽へ循環返送するものである。

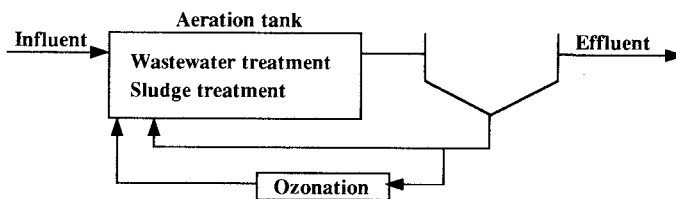


Fig.1 Schematic diagram of the recirculation treatment process

オゾン処理汚泥は、曝気槽で生物酸化を受けて分解される。合成排水を用いた実験ではオゾン処理汚泥の30~35%が曝気槽内で無機化され、残りは活性汚泥へ再転換していると考えられた²⁾。従って予想される余剰汚泥発生量の約3倍の汚泥量を循環すれば、曝気槽内で無機化される量と原水から生成する汚泥量が釣り

* 栗田工業株式会社 総合研究所 (Kurita Central Laboratories, Kurita Water Industries Ltd.)

あって、余剰汚泥の発生はなくなるということになる²⁾。すなわち本汚泥減量システム（以下本システムと記す）の発想は、無機化率が少なくても、処理量を増やすことによって無機化量自体を増大させようとしたものである。従来の汚泥減量方法は、余剰汚泥そのものの分解率を増加させることに主眼をおかれていたもので、この部分が最も異なっている。

合成排水を用いた実験によれば、オゾン処理汚泥量を余剰汚泥相当量の3倍にすると、余剰汚泥の発生が40日以上に渡ってゼロに抑えられることが確認された²⁾。従って、本システムを実用化する上の課題として、更に長期に渡って運転した場合でもその効果が持続していくか明確に示すことが挙げられる⁴⁾。すなわち、原水に由来するVSSと無機SS、および活性汚泥の分解に由来する不活性なVSS等の曝気槽中への蓄積動向を検討する必要がある。これらのSS成分の蓄積速度が低い場合では、蓄積傾向について明確な判断をくだすには十分に長い運転時間が必要となる。

この問題を検討するために、筆者らは二種類の方法を用いた。第一は、実機で1年半に渡る長期間の運転を行なって、曝気槽中のMLVSS、無機SSの挙動を調査した。第二の方法として、将来的な蓄積の動向を加速試験によって求めた。ここでは、本システムを用いて1年半が経過した実機の汚泥を用いて、ラボスケール規模でVSSおよび無機SSの蓄積性を検討した。

本論文ではこれらの結果を報告し、本システムの汚泥減量効果について述べる。

2. 実機を設置した排水処理場の概要

図-2に本工場の排水処理装置と汚泥減量装置のフローを示す。

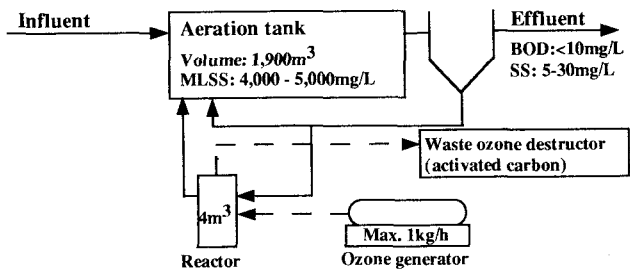


Fig.2 Flow diagram of the operation plant

本工場では医薬品を製造しており、排水処理場の曝気槽の容量は1900m³である。原水の濃度は曜日毎で若干の変動があるが、平均的な原水濃度と運転条件を表-1に示す。BOD負荷量は図-3に示すように月に15ton前後の値となっている。

Table-1 The Influent water quality
and the operation conditions of the treatment plant

Influent water		Operation conditions	
BOD:	2,200mg/L	Supplied BOD:	15 tons/month
COD _{cr} :	3,500mg/L		(3 - 22 tons/month)
SS:	230mg/L	Influent Flow:	240m³/d
VSS	190mg/L	Sludge loading rate:	0.1kgBOD/kgMLSS/d
		Excess sludge:	200kgDS/d (Dry-solid base)

本排水中にはN、P等の栄養塩がほとんど含まれていないため、N、Pの栄養塩を含む栄養剤が毎日20kg投入されている。また、工業用水の製造工程に由来するポリ塩化アルミニウム(以下PACと記す)が約10mg/L程度、排水に含有されている。本排水中には医薬品の中間体が若干含有されており、活性汚泥への影響を避けるために汚泥負荷は比較的低く保たれ、曝気槽水温は通年で20～25℃に維持されている。

汚泥減量装置は、オゾン発生機とオゾン反応塔から成り立つ。オゾン反応塔は、高さ5.4m、直径1mの硬質塩化ビニル製で、下部からオゾンガスが曝気され、汚泥とオゾンが反応する。本反応塔はガスSVとして 4 h^{-1} で90%のガス吸収率が得られる。出口ガス中の残存オゾンは活性炭により分解して、処理ガスは大気へ放散される。オゾン発生機(日本オゾン製、10H-73型)は最大1kg/hのオゾンを発生できる。

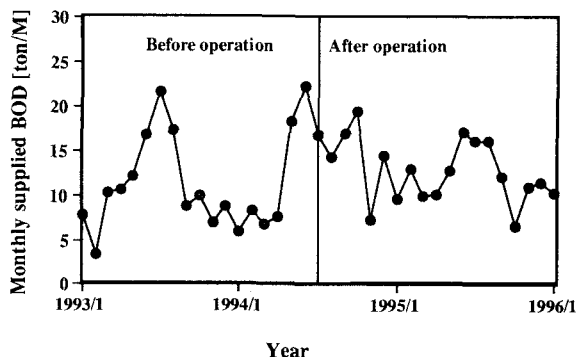


Fig.3 Monthly supplied BOD

3. 実験方法

3. 1 本システムの運転方法

データ取得は1993年1月より1996年1月まで行なった。本システムの運転は1994年7月より開始した。オゾンの注入率として、オゾンをVSS重量あたり1.5%で注入させた。オゾン処理用の汚泥は、返送汚泥ラインから返送汚泥の一部をオゾン反応塔に送液した。オゾン処理汚泥は、VSS換算で1日あたり650kgの量をオゾン処理して曝気槽へ循環返送した。この処理量は、従来の余剰汚泥発生量に対し約3.4倍に相当する。

オゾン処理の段階で汚泥中の菌は死滅するため、本システムでの菌の比増殖速度は、通常の活性汚泥法のように余剰汚泥の引き抜き率で定まらず、曝気槽保有汚泥量に対する1日あたりのオゾン処理汚泥の比(以下オゾン処理汚泥循環比と記す)で決定される²⁾。従って本運転では、菌の比増殖速度は3.4倍程度に増加する。

このような比増殖速度の増加に伴い、曝気槽内で医薬中間体の濃度が増加して、活性汚泥に悪影響が生じることが懸念された。そこで、MLVSS濃度を本システム運転前の3,000mg/Lより増やし、MLVSS濃度が4,000mg/Lになるように汚泥負荷を下げて運転を行った。本運転条件では、オゾン処理汚泥循環比は 0.085d^{-1} となる。

3. 2 分析方法

排水の分析試料はサンプリングを毎日10時に行ない、1週間分の試料を混合して1週間の平均値とした。原水と処理水の分析は、BOD, SS, VSS, 無機SS, COD_{Mn} , COD_{Cr} , 窒素類(ケルダール態, アンモニア態, 亜硝酸態, 硝酸態)及び全りんについて測定した。

曝気槽中のMLSS濃度は毎日測定し、MLVSS濃度は週に2～3回の頻度で測定した。

これらの分析方法は下水試験方法に準じた。また、無機SS濃度はSS濃度からVSS濃度を差し引いた値とした。

3. 2 加速試験の原理

本加速試験の目的は、試験装置内に蓄積性のSSを濃縮させることによって、短期間で蓄積傾向を判断するものである。

本加速試験では、本システムを好気性消化処理として試験を行う。すなわち、排水の代わりに本システムを運転している曝気槽のMLSSを用いて、汚泥減量運転を行う。本加速試験では、試験系内の汚泥のVSSおよび無機SSの経時変化を測定する。試料とする実機MLSS中に蓄積性のSSが含有されていれば、本加速試験の過程でこれらのSSは消化槽内で濃縮され、その量は次第に増加する。従って、試験系のVSSと無機SSの増加分を測り、試料としたMLSSの供給量と比較することによって、蓄積性SSの存在割合を推定できる。一方、実機MLSS中には実運転期間に応じてそれらの物質が既に蓄積されているはずなので、原水を処理する実機運転と比較して、蓄積されている分だけ加速された速度で蓄積性SSは系内に濃縮されることになる。

加速試験系において、蓄積性SSの収支を考えると以下ようになる。試験終了後に系内に保有される蓄積性のSSの総量は、実機MLSSに含有されていたものと試験期間中に処理した活性汚泥から新たに生成するものの和となる。しかし試験期間が実運転期間より充分短い場合には、試験期間中の生成量は無視することができる。このとき、収支式は以下のように表わすことができる。

$$\Sigma SSa = (Q * SSa * T)$$

ただし、

ΣSSa : 試験系に保有される蓄積性SSの総量 (mg)

Q: 試験系に供給する汚泥流量 (L/d)

SSa: 実機汚泥中に含まれる蓄積性SSの濃度 (mg/L)

T: 試験期間 (d)

以上の前提から、 ΣSSa は供給量Qと実験日数Tに比例して増加すると見なすことができる。また ΣSSa は、SSaが $(Q * T)$ 倍された形で測定されるため、SSaの値が低くとも精度良く測ることができる。

ここで、系内のSS量が経時的に増加していけば、その勾配をとることによってSSaを得ることができる。

すなわち、

ΔSS : 系内のSSの増加速度 (mg/d)

SS: 試験系に供給する実機MLSS濃度 (mg/L)

とおくと、SSに含まれるSSaの割合nは以下のように示される。

$$n = (\Delta SS * T) / (Q * SS * T)$$

従って、SSaの濃度は、

$$SSa = n * SS$$

以上の収支は蓄積性の物質であれば、VSS、無機SSともに成り立つため、それぞれの ΔSS を求めることによって、VSS、無機SS中にそれぞれの程度のSSaが存在するか算出できる。

ただし、この方法が成り立つには ΔSS の増分がSSaにのみ因っていないなければならない。すなわち、供給するSSが生物分解をうけると、SS中の活性汚泥は十分に生分解されて、SSaのみ残存するような運転条件で

試験を行う必要がある。このためには、オゾン処理汚泥循環比を $0.3d^{-1}$ 以下で系を運転する必要がある⁵⁾。

3. 3 加速試験の実験方法

実験装置は、容積2Lの好氣的消化槽に沈澱池を設けたものを用いた。オゾンの注入率とpHは実運転に準じて、37日間の連続試験を行った。試料としたMLSSは本システムを運転して1年半経過した1995年11月に実機曝気槽から採取したものを用いた。本MLSSはVSS/SS比が0.75と、本システムの運転前から比較してその値が0.1低下したものである。消化槽へは試料MLSSを200mL毎日供給し、オゾン処理する汚泥量は供給MLSS量の3倍とした。すなわち、消化槽の汚泥を1日に600mLの割合でオゾン処理を行った。この条件によれば、消化槽SS量の30%が毎日オゾン処理されるので、オゾン処理汚泥循環比は $0.3d^{-1}$ となる。

消化槽の汚泥濃度は実機と同じ濃度で開始した。本試験では、物質の収支を明確にするために、供給MLSS量は消化槽保有SS量よりも充分多い量を期間中に与えた。試験開始時の消化槽汚泥濃度と供給MLSS量を表-2に示す。

Table-2 Sludge concentrations in the digester and amount of sludge fed

Sludge concentration at the initial phase		Amount of sludge fed (Q * SS * T)	
SS	VSS	MLSS	VSS
5,350mg/L (10.7g)	4,000mg/L (8.0g)	38.1g (inorganic solid: 9.8g)	28.3g

試験装置に1日に供給される試料MLSS量(= Q * SS)は、装置保有汚泥量の1/10であり、本MLSSには1年半分のSSaが含まれているので、装置には10日間で1年半分の実運転に相当するSSaが与えられたことになる。このように、短期間の試験期間で長期の実機運転に相当するSSaが装置に濃縮される。また、本加速試験では期間中に供給したMLSS(= Q * SS * T)は、装置保有汚泥量に対し3.6倍であった。従って、試験終了後のΣSSaは、1年半の3.6倍である5.4年先の予想されるSSaに対応すると考えられる。すなわち、本加速試験によって、本システムの運転を開始してから約7年後のSSaの推測が可能となる。

消化槽の汚泥濃度は毎日SSを5mLサンプリングして、VSSと無機SSをそれぞれ求めた。処理水は全量採取してSSを測定した。

このような小規模の実験では、サンプリング量は無視できず、また若干の処理水に流出するSS量も併せて収支を得る必要がある。そこでΔSSを求めるために、消化槽SS量の増減とサンプリング量および処理水流出SS量の合計値から系内の保有SS量を毎日算出した。

4. 実験結果と考察

4. 1 実機の運転結果

4. 1. 1 汚泥減量効果

図-4に本システム運転期間中に処理されたBOD量の積算値を示す。1年半の運転の間に処理されたBOD量は250tonに達した。従来の実績値では1日あたり汚泥乾燥重量として200kgの余剰汚泥が発生していたので、本システムが用いられていなかった場合では、乾燥重量換算で約88ton汚泥が発生することになる。

図-5に曝気槽中のMLVSSおよびMLSS濃度の経時変化を示す。MLVSS濃度は、本システム運転開始直後は3,000mg/Lであったが、100日目までの間に2,000mg/Lまで一時低下した。この期間の汚泥を顕微鏡で観察すると有殻アメーバ等の肉食動物が多く見られた。MLVSS濃度が低下した理由は、本システムの導入により活性汚泥の生物相が一時的な変化を起こしたためと考えられる。その後、MLVSS濃度は150日目以降からデータ

取得終了時まで、4,000mg/Lの値でほぼ一定を推移した。このように、余剰汚泥を引き抜いていないにも関わらずMLVSS濃度はほぼ一定に保つことができた。一方、MLSS濃度は緩やかに増加し、若干の無機SSが曝気槽内に蓄積されていることが示された。

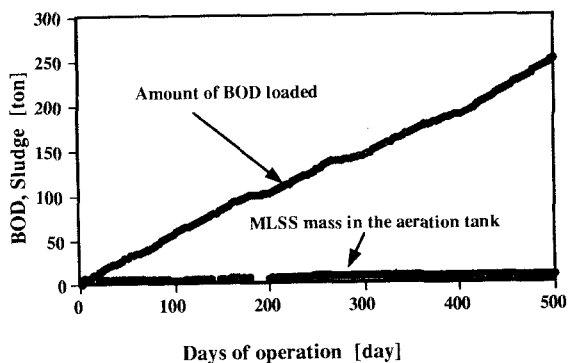


Fig.4 Sludge elimination effect in the treatment plant

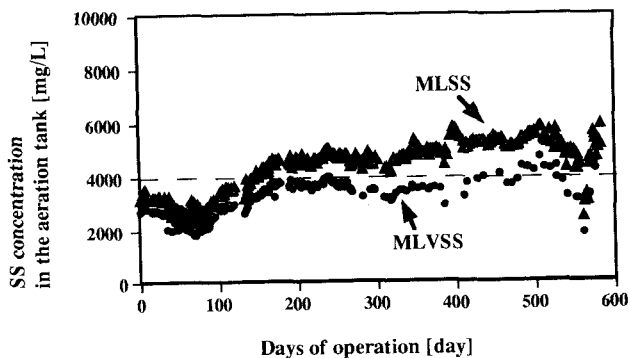


Fig.5 A trend of SS concentration in the aeration tank of the treatment plant during operation period

装置立ち上げ前後での余剰汚泥の引き抜き量の実績の比較を図-6に示す。

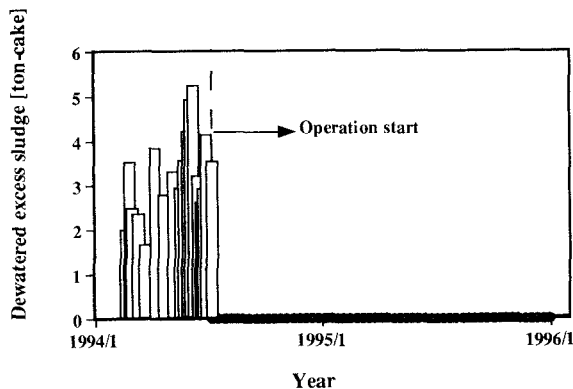


Fig.6 A trend of excess sludge mass in the treatment plant

本システムの運転開始前の3ヶ月間では、脱水ケーキとして70ton以上の余剰汚泥が排出されていた。しかし、

汚泥減量運転後では余剰汚泥は引き抜く必要は無かった。このように本システムを適用することにより、余剰汚泥を発生させない活性汚泥処理が可能であることが示された。

本システムの運転前後では曝気用のブローの稼働台数は同じであったが、曝気槽の溶存酸素濃度は低下した。本システムの運転前では平均して3~4mg/Lの溶存酸素が検出されていたが、運転時では1~2mg/Lとなった。これは必要酸素量が本システムを適用すると多くなることを意味する。飽和溶存酸素濃度は8mg/Lであるから、ドライビングフォースが40%程度増加した結果となった。この理由は、曝気槽内で余剰汚泥相当分が生物的に無機化されるので、酸素は無機化に要する分だけ曝気槽内で従来よりも多く消費されたためと考えられる。

4. 1. 2 処理水質

本システム運転前1年間の値と運転後の値の処理水質を比較し、汚泥減量運転の影響を検討した。

本システム導入前後の処理水BOD濃度を図-7に示す。処理水BODは2~7mg/L前後で本システム導入による変化は全く認められなかった。

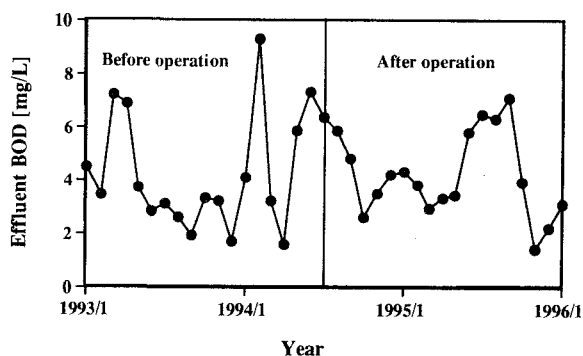


Fig.7 Effluent BOD concentration

処理水SS濃度を図-8に示す。処理水SS濃度は3~20mg/L程度で、本システムによる影響は観察されなかった。従って、本システムを適用しても処理水BOD, SSは従来の活性汚泥法と同等のレベルが維持できることが示された。

しかしながら、図-9に示すように処理水のCOD_{Mn}濃度は、本システム運転前では10mg/L前後であったが運転後には25mg/Lに増加した。

処理水のCOD_{Mn}濃度が増加した理由として、本システムによって難分解性のCOD_{Mn}が生成したことが考えられる。Chudoba (1983)は、好氣的生物処理によって原水CODの1.5~2.5%が難分解性CODに転換されることを示した⁶⁾。本システムでは、余剰汚泥は生物分解性の基質として代謝される。従って処理水に現れたCOD_{Mn}は、Chudobaが示したような汚泥の生物分解の過程で生成する難分解性有機物が主因と考えられる。

処理水中の栄養塩の挙動については、本システム運転を立ち上げた当初に、栄養塩濃度の増加が見られた。この濃度は運転開始後1ヶ月程度で原水中の濃度と同程度になるまで上昇した。この理由は、本システムの運転下では余剰汚泥が排出されないため、原水へ添加した栄養塩は過剰となり処理水へそのまま現われたものと考えられる。

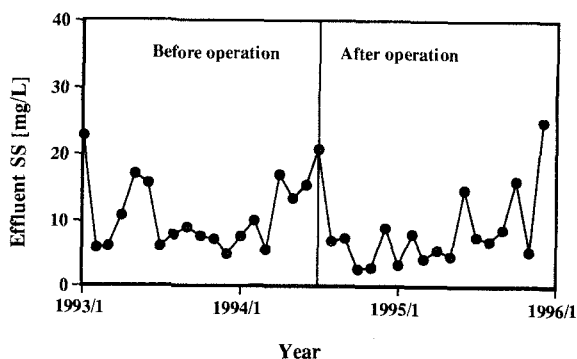


Fig.8 Effluent SS concentration

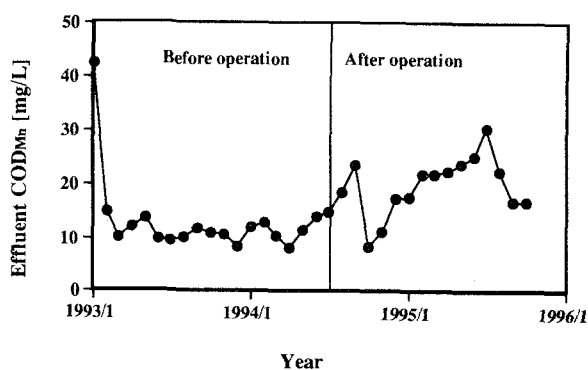


Fig.9 Effluent CODMn concentration

4. 2 蓄積性物質の挙動

4. 2. 1 VSS成分

実機曝気槽へ1年半の間に流入した原水VSSとBODの負荷量を表-3に示す。運転期間中では、23.6tonのVSSが曝気槽へ流入した。本VSSは曝気槽容積に換算すると12,400mg/L相当の濃度になる。

Table-3: Amount of fed materials in influent during 1.5 years of the operation

VSS	BOD	Supplied water
23.6ton	250ton	120,000ton

しかし、槽内のMLVSS濃度は、図-5に示したように本システムの運転中、4,000mg/Lで推移していたため、原水由来のVSSは曝気槽中で分解されたと考えられる。

加速試験によるVSSの挙動を求めた結果を図-10に示す。系内のVSS量は、実験開始後10日目までの間に初発の8.0gから9.9gまで増加したが、その後は全く増加せず試験終了の37日目まで9.9gのままの一定値となった。従ってVSSに関しては、 ΔSS , n および SSa はゼロと判断された。

本結果から、本システム運転後7年を経てもVSS成分は増加しないものと予想される。従って本排水処理場

ではVSS成分は逐次生分解されており、実機MLSS中には蓄積性のVSS成分は存在しないと考えられる。

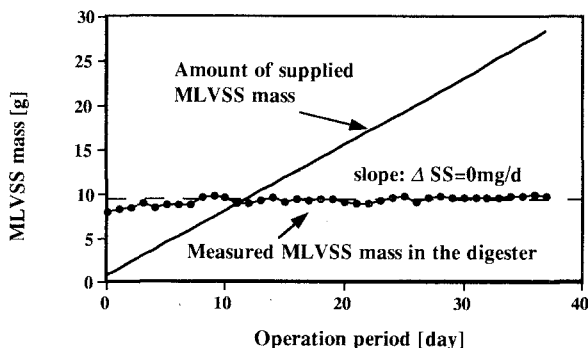


Fig.10 A balance of MLVSS in the acceleration test

Yasui, Shibata (1994)によれば、オゾン処理汚泥の濃度はMonod式のようにオゾン処理汚泥循環比に対応し、オゾン処理汚泥の濃度はオゾン処理汚泥循環比が高くなるほど増加する傾向があった²⁾。従って、VSSが初期に増加した理由として、本試験のオゾン処理汚泥循環比が $0.3d^{-1}$ と実運転の $0.085d^{-1}$ よりも高いため、槽内のオゾン処理汚泥の濃度が増えたものと考えられる。

4. 2. 2 無機SS成分

曝気槽MLSSのVSS/SS比の経過を図-11に実示す。

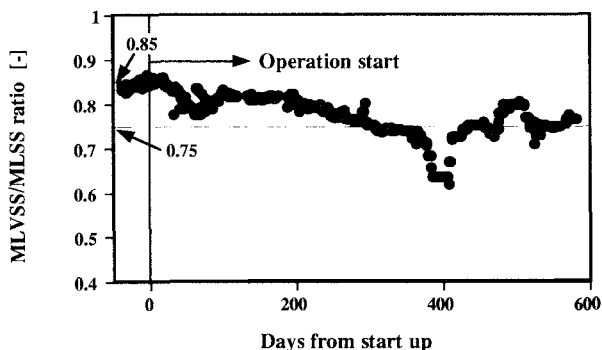


Fig.11 MLVSS/MLSS ratio in the aeration tank

曝気槽内のVSS/SS比は本システムの運転開始時点では0.85程度であった。1年後までにその値は0.75まで緩やかに低下し、その後も0.75前後で推移する傾向を示した。

本MLSS中にどのような無機SS成分が蓄積されたか知るために、本システムの運転開始前と1年半運転した後でのMLSSに含まれる無機SS成分を分析した結果を表-4に示す。本結果では、砂に由来するような SiO_2 分がMLSS中に5.7%増えていたものの、原水中に含まれていたPAC由来のアルミニウムは増加しておらず、それ以外でも特定の金属が汚泥中に蓄積するような傾向は見られなかった。

Table-4 Inorganic percentage in SS at the treatment plant

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	miscellany
Before the operation	5.7	2.1	1.9	0.6	4.7
After the operation (1.5 year)	10.4	2.2	2.1	0.6	9.7

次に原水から流入した無機SSの内、蓄積性の無機SS量を求めた。ここでは運転開始時のVSS/SS比が0.85であったので、SSには15%の無機物が本システムと無関係にフロック中に固定されており、その値を越えた分が蓄積した無機SSと仮定した。すなわち、下式に基づいて槽内の蓄積された無機SS量を得た。

$$\text{曝気槽に蓄積された無機SS量} = \text{曝気槽容積} * \left[\frac{\text{VSS}}{\text{VSS/SS比}} - \frac{\text{VSS}}{0.85} \right]$$

図-12に上式の計算結果を示す。

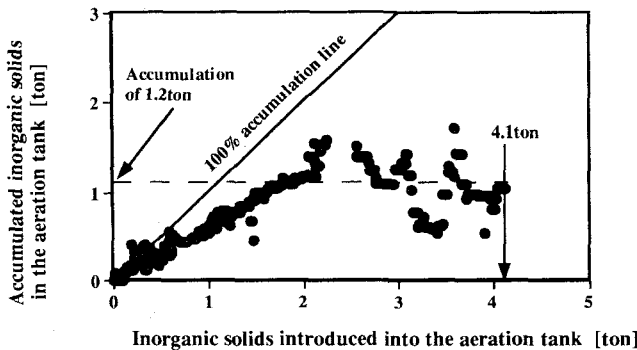


Fig.12 Accumulation of inorganic solids in the aeration tank

初期には原水から供給された無機SS量の50%程度が槽内に蓄積していったが、次第にその増分は緩やかになるような傾向が得られた。1年半の運転期間で原水から流入した無機SS量は4.1tonであり、この内1.2tonの無機SSが曝気槽中に蓄積された。このように原水に由来する無機SSはその一部が槽内に蓄積されるに留まった。

加速試験による無機SSの挙動を図-13に示す。系内の無機SS量は、7日目までは急激に1~2g増加した。しかしそれ以降は増加が緩やかになり、試験終了後では2.5g程度の蓄積に留まった。このように、供給した無機SSの70%以上が再び流出されていくという興味深い結果が得られた。

本加速試験において、 Δ SSが直線的に増加している7日目以降の勾配を用いると、 Δ SSは31.7mg/dと与えられる。従って、 n は0.117、SSaは158mg/Lとなり、試料MLSS中の無機SSは11.7%がSSaと計算される。

このSSaの3.6倍(570mg/L)が5.4年先の実機曝気槽中の無機SSaの濃度となる。すなわち、今後は1年あたり約110mg/Lの無機SSが曝気槽中に蓄積していくと予想される。このSSaを外挿して、曝気槽中のVSS/SS比が0.5まで低下する時間を考えると、30年程先になると見積もられる。

加速試験終了時の汚泥中の無機成分の割合を図-14に示す。初発の汚泥と比較してSiO₂分はやや減少し、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO、MgOは無機SS全量に対し1.5%程度増加した値となった。しかしこれらの差はわずかであり、特定の物質が蓄積しているとは判断できなかった。

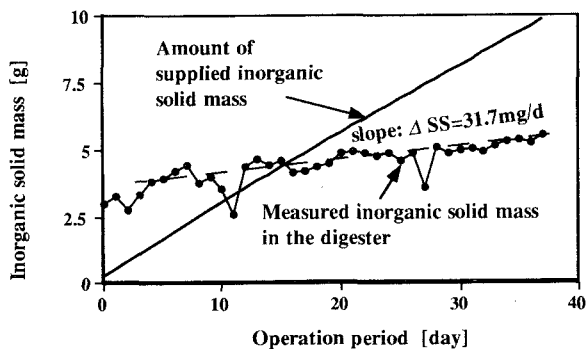


Fig.13 A balance of inorganic solids mass in the acceleration test

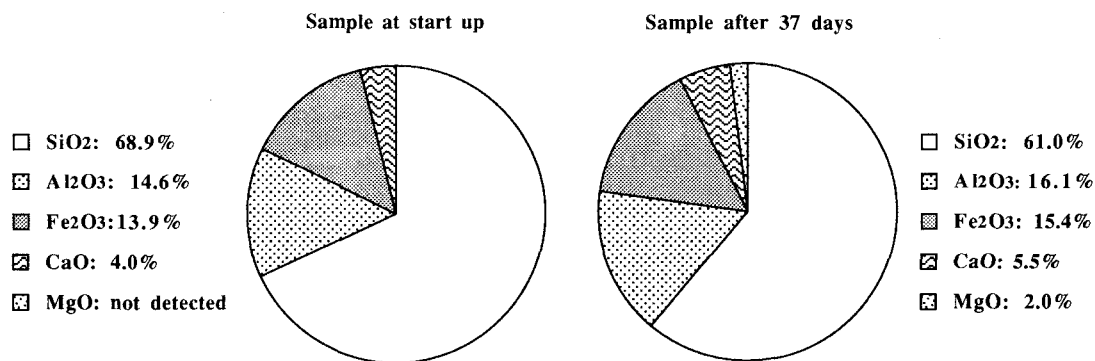


Fig.14 Contents of inorganics in the sludge of the acceleration test

実機運転および加速試験の両方で、初期に無機SSの蓄積速度は高いものの、その後で蓄積速度が緩やかになる結果が得られた。この理由は不明だが、微生物フロックが抱え込める無機SS量に上限があると仮定すれば、無機SS量がある値になると再び可溶化するか、SSとして捕捉できないようなサブミクロンの非常に微細な粒子として次第に処理水へ流失してしまい、槽中の無機SSは増加しないと推定される。

5. 結論

オゾン処理と生物処理を組み合わせた汚泥減量装置を製薬工場の排水処理場へ導入し、1年半に渡って余剰汚泥を引き抜かない運転を行った。汚泥減量効果は良好な結果が得られ、曝気槽のMLVSS濃度は4,000mg/L程度の一定に保つことができた。

実機の運転と加速試験の結果から、曝気槽には蓄積性のVSS成分は存在せず、本排水中のVSSおよび活性汚泥のVSSは完全に分解されていることが示された。

無機SSの蓄積は緩やかであり、無機SSの蓄積によって余剰汚泥を引き抜く必要性は非常に長い年月を要することが予想された。

本運転により処理水中に若干の難分解性COD成分が増えたものの、BOD、SSは従来の値と同等であり、栄養塩類の添加は不要となることが期待された。

6. 引用文献

- 1) 安井：オゾンを用いた汚泥減容化処理の基礎的検討：第 27 回日本水環境学会，pp30-31, 1993
- 2) Yasui, H., Shibata, M. : An Innovative Approach to Reduce excess Sludge Production in the Activated Sludge Process: Wat.Sci.Tech. Vol.30, No.9, pp11-pp20, 1994
- 3) 安井，柴田：活性汚泥処理における汚泥減容化の新しい試み：第 31 回環境工学フォーラム，pp37-pp39, 1994
- 4) 深瀬，安井：余剰汚泥の発生しない活性汚泥法：造水技術，Vol.21, No.3, pp59-pp62, 1995
- 5) Yasui, H., Nakamura, K., Sakuma, S., Iwasaki, M., Sakai, Y., : A Full-scale Operation of a Novel Activated Sludge Process without Excess Sludge Production: Wat.Sci.Tech. (掲載予定), 1996
- 6) Chudova, J., Quantitative Estimation in COD Units of Refractory Organic Comounds Produced by Activated Sludge Microorganisms: Wat.Res. Vol.19, pp37-pp43, 1983